Ueber die

# Phenole des Birkenholztheeröls

und des

# Creolin Pearson.

---

**Inaugural-Dissertation**

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

**hohen Philosophischen Fakultät**

der

Universität Rostock

vorgelegt

von

**Max Pfrenger**

**aus Coburg.**

---

**Rostock.**

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1890.

Referent:
Privatdocent Dr. **Töhl.**

# Untersuchungen über die Phenole des Birkenholztheeröls und des Creolin Pearson.

## Einleitung.

Die zur Bekämpfung der Epidemien hervorrufenden Ansteckungsstoffe geübten Verfahren sind unter der Bezeichnung Desodorisation, Desinfection und Antisepsis allgemein bekannt. Fäulniss und viele Krankheitsvorgänge sind meist mit Entwicklung unangenehmer und schädlicher Gerüche verbunden und glaubte man früher, dass durch Beseitigung derselben, durch Desodorisation, die oft weiter nichts als ein Verdecken oder Uebertäuben der üblen Gerüche war und die man fälschlich für wirkliche Desinfection hielt, auch die Ursachen derselben unschädlich gemacht zu haben.

Erst als man lebende und vermehrungsfähige Keime, Microorganismen, als Erreger einer Reihe von Infectionskrankheiten erkannte, wurde es möglich, in zielbewusster Weise den Ursachen der Epidemien erfolgreich entgegenzutreten. Diese Microorganismen, welche allgemein unter dem Namen Bacterien oder Spaltpilze bekannt sind und die die Fäulniss eiweiss-

haltiger Stoffe, verschiedene Gährungen, sowie epidemische und contagiöse Krankheiten bewirken, sind es, gegen welche sich die Bestrebungen der Desinfection und Antisepsis zu richten haben.

Es ist nöthig, wenn auch nur in aller Kürze, einen Blick auf die Entwicklung dieser kleinsten Lebewesen zu werfen, welche im Stande sind, die grössten Umwälzungen hervorzubringen. Die Bacterien sind ein- . oder mehrzellige Gebilde, die sich meist durch Zelltheilung in einer Richtung vermehren; jedoch hat man bei einer Anzahl von Formen eine Fortpflanzung durch Sporenbildung nachgewiesen. (Bacillus Anthracis etc.) Dabei zieht sich das gesammte Plasma einzeln in jeder Zelle zusammen und wird durch Umhüllung mit einer derben Membran zu einer Dauerzelle oder Dauerspore; dadurch werden die einzelnen Sporen befähigt, einen Ruhezustand einzugehen und leisten in diesem ihrer Entwicklungsfähigkeit schädlichen Einflüssen einen kaum glaublichen Widerstand.

Unter der Voraussetzung, dass die meisten pathogenen Bacterien, besonders aber die Lepra-, Tuberkel- und Typhusbacillen, ebenfalls Dauerformen haben dürften, hat Koch einerseits die Abtödtung der Stäbchenform, andrerseits der Dauersporen des Milzbrandes als Minimalforderungen an die Mittel der Desinfection gestellt, da ein Mittel, bemerkt Koch[1]), welches die Entwicklungsfähigkeit der Milzbrandsporen in kurzer Zeit vernichtet, nach allen bis jetzt vorliegenden Erfahrungen auch die Fähigkeit besitzt, in annähernd derselben Zeit und Concentration alle übrigen Keime und Microorganismen zu tödten. Andrerseits verdient ein Mittel, welches so exquisite Infectionskeime, wie die Milzbrandsporen sind, nicht

[1]) Koch, Mittheil. d. Kais. Ges. A. B. I. 262.

zu bewältigen vermag, auch nicht als zuverlässiges Desinfectionsmittel angesehen zu werden.

Um die Desinfectionskraft oder den Unwerth der einzelnen Agentien festzustellen, führte Koch eine grosse Reihe bacterioscopischer Untersuchungen aus. Er benutzte zu seinen Versuchen mit milzbrandsporenhaltiger Flüssigkeit reichlich getränkte und darauf getrocknete Seidenfäden, die in Lösungen der zu prüfenden Desinfectionsmittel gegeben wurden und bestimmte Zeitabschnitte darin verweilten. In Nährgelatine (Blutserumgelatine) zur Züchtung ausgesetzt, wuchsen nicht abgetödtete Sporen unter den geeigneten Brutbedingungen zu characteristischen Milzbrandfäden aus, während abgetödtete Sporen absolut reactionslos verharrten und die Nährgelatine klar und unverändert liessen.

Es würde zu weit abführen, auf alle die von Koch und Anderen in dieser Hinsicht angestellten Versuche und deren Resultate einzugehen.

Aus den Untersuchungen ergab sich, dass keineswegs einer bestimmten Klasse chemischer Körper allein, wie etwa der Säuren oder der alkoholartigen, desinficirende und antiseptische Kraft zukommt. Es wurden die Halogene und Haloidsalze, die Mineralsäuren, Aether, die Benzolhydroxylverbindungen, die aromatischen Säuren, sowie Terpene auf ihre bacterientödtende Kraft untersucht. Alle diese Körperklassen weisen Vertreter auf, denen mehr oder weniger antiseptischer und desinficirender Werth nicht abgesprochen werden kann. Die wirkungsvollsten Antiseptica und Desinficientia im Allgemeinen stellt uns die anorganische Chemie, und als hervorragendsten Vertreter das Quecksilberchlorid. In der Chemie der Kohlenstoffverbindungen aber liefern uns die Destillationsproducte von Holz und Steinkohlen die Gruppe der Phenole, welche in der

Desinfection und Antisepsis immense Bedeutung erlangt haben und vor allen andern organischen Agentien in der Wirkung nicht annähernd erreicht werden.

Ungeheuere Quantitäten Carbolsäure werden jährlich zu hygieinischen Zwecken, wie in der Industrie verbraucht, und es ist nicht zu erwarten, dass die Fabrikation bei dem unberechenbaren Reichthum der Erde an Steinkohlen jemals hinter dem Bedarf zurückstehen werde. Wohl aber können die Quellen für die werthvolleren homologen Phenole, die in geringer Menge zwar auch im Steinkohlentheer anzutreffen sind, aber meist aus dem Buchenholze gewonnen werden, und welche berufen erscheinen, wegen ihrer höhern desinficirenden Kraft und verminderten giftigen Einwirkung auf den Organismus die Carbolsäure zu verdrängen, in nicht zu langer Zeit versiegen, und man ist bei dem immer steigenden Bedarf gerade nach den Holztheerphenolen genöthigt, neue Quellen zu erschliessen, die ein in der Wirkung ähnliches oder gleichwerthiges Product liefern.

Einen vollgültigen Ersatz finden wir in den Birkenholzdestillationsproducten, die äusserst reich an phenolartigen Körpern sind und bei dem raschen Wachsthum der Birke eine kaum versiegbare Quelle darbieten.

Die hervorragenden antiseptischen Eigenschaften haben besonders dem schwedischen Birkentheer in der Medicin schon lange einen festen Platz angewiesen, und in der Technik und Industrie ist die Anwendung des Birkentheers eine vielseitige.

Die dem Birkentheer so hohen Werth verleihenden Körper, die Phenole, waren bisher nicht bekannt, und habe ich auf Veranlassung meines hoch verehrten Lehrers, des der Wissenschaft leider allzufrüh

durch den Tod entrissenen Professors O. Jacobsen die chemische Untersuchung des Birkenholzkreosots unternommen.

Gleichzeitig machte mich Herr Professor Jacobsen auf ein Steinkohlentheerproduct, das Creolin, aufmerksam, dem starke antiseptische, desinficirende, desodorisirende und antiparasitäre Wirkung nachgerühmt wurde. Die allgemeine Natur dieses Körpers wurde durch Untersuchungen einer Anzahl hervorragender Chemiker bald erkannt. Bei den vielseitig vorgenommenen bacterioscopischen Untersuchungen über Creolin wurden aber häufig Klagen darüber laut, dass eine eingehendere Kenntniss der dieses Product bildenden Körper vermisst werde und doch zur Werthbeurtheilung deren genaue Kenntniss unentbehrlich sei. Meine Untersuchungen erstrecken sich deshalb auch auf das Creolin-Kreosot, auf die hauptsächlichsten Kohlenwasserstoffe des Creolins, sowie auf die quantitativen Verhältnisse der das Creolin bildenden Körper.

## Zur Geschichte der Phenole.

Das Verfahren, durch Anwendung von Hitze aus dem Holz verschiedene Producte zu gewinnen, sowie die mannigfache Verwerthung der bei der Theerschwelerei gewonnenen Erzeugnisse, waren den Alten[1]) wohl bekannt; die Aegypter waren sogar schon mit der fäulnisswidrigen Kraft der Holzdestillationsproducte vertraut und benutzten sie zum Conserviren ihrer Leichen.

[1]) Plinius, historia naturalis L. XVI. Cap. XI. Die Stelle heisst: Pix liquida in Europa e teda (Pinus sylvestris) coquitur navalibus muniendis multosque alios ad usus. Lignum ejus concisum furnis, undique igne extracircumdato, fervet; primus sudor, aquae modo, fluit canali; hoc in Syria cedrium vocatur, cui tanta est vis, ut in Aegypto corpora hominum defunctorum eo perfusa serventur.

Das fäulnisswidrige Princip aber der unter dem Namen Theer zusammengefassten Producte wurde erst im Jahre 1832 von Reichenbach, dem Entdecker des Kreosots, erkannt.

Um diese Zeit beschäftigte sich eine Reihe bedeutender Chemiker mit der Untersuchung der Destillationsproducte von Holz und Steinkohlen, und trugen ihre Resultate nicht wenig zum Aufbau der organischen Chemie bei. Besonders waren es Reichenbach und Runge, die ihr Hauptaugenmerk auf die Erforschung der durch trockene Destillation gewonnenen Körper richteten und unendlich viel Fleiss und Mühe durch eine lange Reihe von Jahren der Untersuchung dieser Körper widmeten, der sich eine grosse Menge experimenteller Schwierigkeiten entgegenstellten.

Den Untersuchungen Reichenbach's diente hauptsächlich das Buchenholz als Ausgangsmaterial, während Runge den bei der Leuchtgasfabrication aus Steinkohlen gewonnenen Theer zu seinen Experimenten benutzte.

Wie schon erwähnt, entdeckte Reichenbach[1]) in dem Buchenholztheer von Blansko in Mähren im Jahre 1832 einen Körper, welchen er als eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von durchdringendem und unangenehmem Geruch, sowie brennendem Geschmacke beschrieb. Wegen seiner fäulnisswidrigen, fleischconservirenden Eigenschaft gab er diesem Körper den Namen Kreosot (von κρέας und σώζω).

Zwei Jahre später gelang es Runge[2]), aus dem Steinkohlentheer einen farblosen, sauerreagirenden, stark lichtbrechenden Stoff zu isoliren, dem er wegen

---

[1]) Schweigger's N. Jahrb. Chem. Ph. 6 p. 301. 345. 7 p. 1. 57. 8 p. 57. 399.

[2]) Poggend. Annal. Chem. Phys. B. 31. p. 69.

seiner Abstammung den Namen Kohlenölsäure oder Carbolsäure beilegte. Dieser Körper gleicht in vielen Beziehungen, namentlich in Betreff der fäulnisswidrigen Kraft, dem Kreosot Reichenbach's, unterscheidet sich aber wesentlich dadurch, dass er entschieden sauer ist, durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt, durch Ammoniak und Lufteinwirkung nicht verändert, dagegen durch Salpetersäure, selbst verdünnte, in einen rothbraunen Stoff verwandelt wird, und endlich den Leim fällt; bald darauf konnte Runge die Carbolsäure in langen durchsichtigen Nadeln erhalten, die erst über 15° C. schmolzen. (Vollkommen reine Carbolsäure vom Siedepunkt 178° lässt sich nur auf synthetischem Wege darstellen.)

Wenig später fand Laurent[1]) im Steinkohlentheer einen Körper, den er mit dem Namen Phenylhydrat bezeichnete.

In der Runge'schen Carbolsäure glaubte Reichenbach sein Kreosot unter anderem Namen zu erkennen, trotz des verschiedenen Verhaltens beider Körper, und auch Gmelin[2]) schloss sich dieser Ansicht an. Die Folge davon war, dass das echte, aus Buchenholztheer gewonnene Kreosot im Handel verschwand und dafür crystallisirte Carbolsäure als „crystallisirtes Kreosot" geboten wurde.

Erst 1851 wurde durch Gorup-Besanez[3]) die Verschiedenheit der Runge'schen Carbolsäure von dem Kreosot Reichenbach's mit Bestimmtheit nachgewiesen dadurch, dass Kreosot mit Salpetersäure keine Picrinsäure und mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure kein Chloranil $C_6Cl_4O_2$ gab, sondern

[1]) Journal f. pr. Ch. XXV. p. 401.

[2]) L. Gmelin, Handbuch der Chemie. 4. Aufl. Bd. V. p. 625.

[3]) Annal. Chem. Ph. 78 p. 231.

einen zwar ähnlichen, aber Wasserstoff enthaltenden Körper.

Später stellte Hlasiwetz[1]) aus dem Kreosot Kaliumverbindungen dar, bei deren Zersetzung er ein Oel erhielt, welchem die Formel $C_8H_{10}O_2$ zukommt, und das er Kreosol nannte. Auch bei der trockenen Destillation des Guajakharzes erhielt er ein Gemenge, welches aus Kreosol, sowie dessen nächst niedrigem Homologon, dem Guajacol, bestand. Kreosol wurde auch von Hugo Müller in einem aus dem sogenannten Stockholmtar gewonnenen Kreosot[2]) nachgewiesen.

Aus den späteren Untersuchungen Gorup-Besanez's über rheinisches Buchenholztheerkreosot ergab sich[3]), dass dasselbe zum grösseren Theil aus Guajacol bestand. Gleichzeitig wiederholte er seine Versuche über die Einwirkung von $KClO_3 + HCl$ und erhielt zwei homologe Verbindungen $C_7H_2Cl_4O_2$ Tetrachlorkreoson (Tetrachlortoluchinon und Tetrachlorxylochinon); ersteres sollte aus Guajacol entstanden sein.

Aus den Arbeiten Marasse's[4]) ergab sich aber, dass bei Einwirkung von $KClO_3 + HCl$ auf Guajacol kein Tetrachlorguajacon erhalten wird, und dass dieses nur aus einem Körper von der Formel $C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_3\end{cases}$ entstanden sein müsse. Ausserdem wurde Phenol im Kreosot nachgewiesen, so dass Marasse zu der Annahme kam, Kreosot enthalte zwei parallele Reihen von homologen Körpern, nämlich der Phenole und der sauren Methyläther des Brenzcatechins und Homobrenzcatechins.

---

[1]) Annal. Chem. Ph. CVI. p. 339.
[2]) Zeitschr. f. Chem. Ph. 1864. p. 103.
[3]) Annal. Chem. Ph. 143. p. 129.
[4]) Annal. Chem. Ph. 152. p. 59.

Inzwischen hatte Duclos[1]) sowohl im Steinkohlentheer als auch im Theer der Giessener Gasfabrik, wo fast nur Kiefernholz verarbeitet wurde, den Kresylalkohol nachgewiesen.

Spätere Untersuchungen von W. Bräuninger[2]) bestätigten die Anwesenheit von Kresol und Guajacol im Buchenholztheer, während Tiemann und Mendelsohn[3]) reichliche Mengen von Dimethylphenol nachweisen konnten.

## Die Phenole des Birkenholztheers.

Das zu nachstehenden Untersuchungen verwendete Birkentheeröl wurde als oleum betulini aethereum rectificatum von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig bezogen; es stellt ein braungelbes, dünnflüssiges, lichtbrechendes Oel dar, von saurer Reaction und dem bekannten Geruch nach russischem Juchtenleder; sein specif. Gew. bei 15° C. ist 0,956.

### Darstellung des Birkenholztheerkreosots.

Zur Entfernung vorhandener Säuren, die sich stets bei der trockenen Destillation des Holzes bilden, wie z. B. Essigsäure, wurde das Oel zunächst mit Sodalösung gut ausgeschüttelt, von dieser getrennt und wiederholt mit Wasser gewaschen.

Das so von den Säuren befreite Oel wurde mehrmals mit Aetzkalilösung behandelt, indem die noch heisse frisch bereitete Kalilauge kräftig und andauernd mit dem Oel geschüttelt wurde; es bildete

---

[1]) Annal. Chem. Ph. 96. p. 39.

[2]) Inauguraldissertation, Beiträge zur Kenntniss des Buchenholztheerkreosots. Erlangen. 1876.

[3]) Berichte d. Chem. Ges. 10. p. 59.

sich jedesmal eine schwere, dunkelrothbraune Schicht, die im Scheidetrichter getrennt wurde. Nach sechsmaligem Ausschütteln theilte sich die gesammte Flüssigkeit in drei deutlich unterscheidbare Schichten, in eine ganz schwach gefärbte, fast nur aus Kalilauge bestehende, untere Schicht, in eine dunkelrothbraun gefärbte Phenylatschicht, und über dieser die hellgelb gewordene Oelschicht.

Die dem Birkentheeröl auf diese Weise entzogenen phenolartigen Körper betragen 43,9 %.

Um das den Phenylaten mechanisch beigemengte Theeröl zu entfernen, wurde in die gesammte Phenylatflüssigkeit Wasserdampf geleitet; durch Destillation geht mit den Wasserdämpfen eine geringe Menge oben aufschwimmendes Oel über, das mit $Ba(OH)_2$ eine grüne Färbung giebt.

Die Phenylate wurden mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die abgeschiedenen Phenole mit Wasser gewaschen und nochmals in ziemlich concentrirter Kalilauge gelöst. Nach abermaliger Zersetzung der Phenylate mit Säure wurden die Phenole mit Aether aufgenommen, von der wässrigen Schicht getrennt und öfters mit Wasser gewaschen, schliesslich mit getrocknetem Natriumsulfat entwässert (Chlorcalcium lässt sich nicht gut zum Trocknen verwenden, da es von den Phenolen wegen seines Calciumoxydgehaltes aufgenommen wird) und der Aether abdestillirt.

Die auf diese Weise gewonnenen Phenole wurden der Destillation unterworfen. Bei 140—150° ging eine milchigtrübe Flüssigkeit mit grösseren Tropfen eines nicht unangenehm riechenden Oels über; das Thermometer stieg rasch auf 200°; bis 220° war die Hauptmenge des Oels als gelbe Flüssigkeit übergegangen, während bis 250° nur noch eine geringe Quantität von rothbrauner Farbe erhalten werden

konnte. Ueber 250° bildeten sich graugelbe Dämpfe von Zersetzungsproducten und wurde die Destillation hier abgebrochen. Der schwarzgefärbte Rückstand nahm nach dem Erkalten eine zähflüssige Consistenz an.

Bei der zweiten Destillation gingen von 90—203° nur wenige Tropfen Wasser und Oel über; das Niveau der Quecksilbersäule hielt sich durchaus nicht in der Nähe des Phenolsiedepunkts auf, sondern stieg rasch bis 203°. Bei 208—209° wurde das Thermometer stationär, es ging fast wasserhelles Kreosot über. Bei 218—225° wurden immer noch reichliche Mengen eines dunkler gefärbten Destillats erhalten, während bis 250° nur geringe Quantitäten übergingen; bei dieser Temperatur trat stets Zersetzung ein, welche eine weiter fortgesetzte Destillation behinderte.

Die Fractionen um 200° gaben mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Färbung, die höhern eine blauviolette.

Nach mehr als zwanzigmal wiederholter fractionirter Destillation resultirte ein fast ganz farbloses, stark lichtbrechendes Kreosot vom Siedepunkt 181 bis 225°, welches in verschiedenen Fractionen zu nachstehenden Untersuchungen diente.

## Fraction 181—191°.

Diese Fraction war quantitativ sehr gering und der niedrige Siedepunkt durch einen geringen Feuchtigkeitsgehalt bedingt. Bei 188° blieb die Siedetemperatur kurze Zeit constant; die bis dahin übergegangene Menge war zur Darstellung von Derivaten zu gering. Mit Eisenchlorid entstand eine blaue Färbung, die bald violett wurde und dann verschwand. Von der bei 188—191° übergehenden

Menge wurde eine Verbrennung im Sauerstoffstrom ausgeführt.

Angewandte Substanz = 0,3224 g.
$CO_2$ = 0,9093 g. = 0,2479 g. C,
$OH_2$ = 0,2205 g. = 0,0245 g. H,

| berechnet für Kresol | gefunden |
|---|---|
| C = 77,77 % | 76,89 % |
| H = 7,407 % | 7,59 %. |

Die für den Kohlenstoff gefundene Zahl ist etwas zu niedrig für Kresol; wenn man aber den niedrigen Siedepunkt der Fraction und den Umstand berücksichtigt, dass Phenol nur 76,6 % Kohlenstoff verlangt, so darf man wohl mit Bestimmtheit die Anwesenheit ganz kleiner Mengen Carbolsäure in dieser Fraction annehmen und ist dadurch der etwas geringe Kohlenstoffgehalt des Versuchs erklärlich.

## Fraction 191—200 °.

### Einwirkung von erhitztem Zinkstaub.

60 g. dieser Fraction wurden in einer weiten Röhre auf dem Verbrennungsofen über erhitzten Zinkstaub destillirt; das gelbgefärbte Destillat wurde noch zweimal über den Zinkstaub getrieben. Zur Entfernung nicht angegriffener Phenole wurde das Destillationsproduct mit Kalilauge behandelt, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Durch mehrfach wiederholte fractionirte Destillation konnten farblose, angenehm riechende Flüssigkeiten erhalten werden, von denen der grössere Theil bei 110—111 ° siedete, während ein verhältnissmässig nur geringer Theil bei 152 ° überging. Bei 111 ° liegt aber der Siedepunkt des Toluols und kann sich dieses bei der Destillation über Zinkstaub nur aus Kresol gebildet haben.

Die kleinere Menge des Destillats zeigte genau den Siedepunkt des Anisols $C_6H_5OCH_3$, welches aus dem Methyläther des Brenzcatechins, dem Guajacol, entstanden sein muss.

Die Ausbeute bei dieser Operation blieb weit hinter der Berechnung zurück.

## Fraction 191—200 °.

### Einwirkung von Jodmethyl.

10,8 g. der Fraction wurden mit 5,6 g. Kalihydrat und 14,2 g. Jodmethyl nebst etwas Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 150 ° erhitzt; es bildeten sich zwei Schichten, von denen die obere, ölige, mit Kalilauge geschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Bei der Destillation erhielt ich eine farblose Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch, die in der Hauptmenge bei 172 bis 180 ° überging; eine geringere Menge siedete noch bis 200 °. Bei weiterer Fractionirung ergab sich der Siedepunkt des Kresolmethyläthers 175 °.

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases} + CH_3OH = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\OCH_3\end{cases} + H_2O.$$

Die geringe bei 200 ° siedende Menge konnte noch bis zum Siedepunkte 204 ° gebracht werden, während der Brenzcatechindimethyläther 205,5 ° verlangt.

Eine Oxydation dieser Fraction mit Chromsäure und Eisessig lieferte wenig befriedigende Resultate.

## Fraction 200—205 °.

### Kaliumsalz.

Ein Theil dieser Fraction wurde in Aether gelöst und mit dem anderthalbfachen Volumen concentrirter alkoholischer Kalilauge, die vorher auf 80 ° erhitzt war, versetzt. Die Mischung gestand in der Kälte zu einem braunen Krystallbrei, der über Sand filtrirt wurde. Es blieben lange Nadeln des Kaliumsalzes zurück, die in Wasser sehr leicht löslich waren. Die wässrige Lösung der Krystalle wurde mit Salzsäure versetzt; nach dem Absetzen der Salzlösung und dem Aufnehmen des Oels mit Aether wurde die ätherische Lösung mit getrocknetem Natriumsulfat entwässert und der Aether im Wasserbade verdampft. Es blieb eine gelbbraune Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch zurück, die bei der Destillation farblos überging und den constanten Siedepunkt 200—201 ° zeigte. (Siedepunkt des Guajacols.) Das Oel löste sich schwer in Wasser, leicht in Essigsäure, Alkohol und Aether; seine alkoholische Lösung gab mit Eisenchlorid smaragdgrüne Färbung. Dem Siedepunkt, dem Geruch und der Eisenchloridreaction nach musste der gefundene Körper der Monomethyläther des Brenzcatechins, das Guajacol $C_6H_4\begin{cases}OH\\OCH_3\end{cases}$ sein, was durch die Resultate zweier Verbrennungen bestätigt wurde. Die Verbrennungen mussten im Sauerstoffstrom ausgeführt werden, da sich der Körper als sehr schwer verbrennlich erwies.

I. Substanz 0,2347 g.
$CO_2$ = 0,5805 g. = 0,1583 g. C
$H_2O$ = 0,1395 g. = 0,0155 g. H,

| berechnet | gefunden |
|---|---|
| C = 67,742 % | 67,45 % |
| H = 6,451 % | 6,604 %. |

II. Substanz 0,3204 g.
$CO_2$ = 0,7938 g. = 0,2165 g. C
$H_2O$ = 0,1944 g. = 0,0216 g. H,

| berechnet | gefunden |
|---|---|
| C = 67,742 % | 67,57 % |
| H = 6,451 % | 6,742 %. |

## Fraction 200—205 °.

### Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure.

8 g. dieser Fraction wurden mit 11 g. rauchender Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr 16 Stunden auf 150 °, schliesslich auf 180 ° erhitzt.

Es bildeten sich zwei Schichten von dunkelvioletter Farbe: die Färbung konnte von ausgeschiedenem Jod oder auch von einer Spur beim Erhitzen entstandener Rosolsäure herrühren. Um etwa vorhandenes Jod zu entfernen, wurde die ganze Flüssigkeit mit $Na_2S_2O_3$ geschüttelt, wobei etwas Schwefel frei wurde. Die gesammte Flüssigkeitsmenge wurde schliesslich mit Aether gelöst und mit Wasser mehrmals ausgeschüttelt. Der ätherische Theil wurde der Destillation unterworfen; ausser einigen Tropfen Jodmethyl konnte nur wenig von einem sublimirbaren Körper erhalten werden, der wohl Brenzcatechin war. Das Fehlschlagen des Versuchs hatte wahrscheinlich in dem zu geringen Gehalt der Jodwasserstoffsäure seinen Grund.

## Fraction 200—205 °.

### Einwirkung von Jodmethyl.

Es wurden aequivalente Mengen dieser Fraction, wobei das Moleculargewicht des Guajacols zu Grunde gelegt wurde, von Jodmethyl und Aetzkali mit etwas Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohre auf 150 ° erhitzt; es bildeten sich zwei Schichten, von denen die ölige, nachdem sie mit Kalilauge, dann mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet, bei 172 ° zu sieden begann. Das Destillat, farblos, lichtbrechend und von angenehmem Geruch, liess sich nach wiederholter Fractionirung in einen bei 175—176 ° und einen bei 205 ° siedenden Theil zerlegen. Letzteres ist aber der Siedepunkt des Brenzcatechindimethyläthers, entstanden aus Guajacol

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\OCH_3\end{cases} + CH_3J = C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\end{cases} + HJ.$$

Der bei 175—176 ° siedende quantitativ geringe Theil characterisirte sich als Kresolmethyläther, der schon aus den unter 200 ° siedenden Phenolen dargestellt wurde.

## Fraction 206—211 °.

### Einwirkung von schmelzendem Kali.

5 g. der Fraction wurden mit 25 g. Aetzkali 4 Stunden lang geschmolzen, bis die Masse homogen geworden. Die Schmelze, nach dem Erkalten mit wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt, wurde mit Aether ausgeschüttelt und aus der ätherischen Lösung die Säuren mit kohlensaurem Am-

monium aufgenommen. Der überstehende Aether hatte die nicht angegriffenen Phenole aufgenommen und wurde von der wässrigen Schicht getrennt; diese wurde durch Abdampfen auf ein kleines Volumen reducirt und mit Salzsäure zersetzt; es fielen weissliche Flocken aus, die mit Aether der Salzlösung entzogen wurden. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde das Säuregemisch der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, das Destillat mit Aether ausgezogen und nach dem Verdunsten desselben der Rückstand in heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten schieden sich lange Nadeln aus, die mit Eisenchlorid eine tiefblauviolette Färbung gaben. Durch wiederholtes Umkrystallisiren gelang es nicht, einen einheitlichen Körper abzuscheiden, da der Schmelzpunkt zwischen 110° und 116° schwankte.

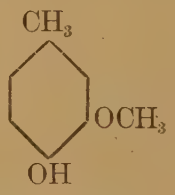
Im Destillationgefässe blieb eine braune krystallinische Masse zurück, die nach häufigem Umkrystallisiren bei 282° schmolz. Mit Eisenchlorid gab die Säure eine tiefkirschrothe Färbung, die nicht im geringsten in Violett überspielte. Die Säure musste Oxyisophtalsäure sein, identisch mit der von O. Jacobsen aus 1.3.4 Xylenol erhaltenen.

## Fraction 218—224°.

Gleiche Volumina dieser Fraction und Aether wurden mit dem doppelten Volumen ganz concentrirter alkoholischer Kalilauge zusammengegeben. Die Flüssigkeit gestand nach wenigen Minuten zur festen Masse und wurde noch einige Zeit in Eiswasser gestellt. Die scharf abgepresste Krystallmasse zeigte lange, weisse, glänzende Nadeln. Diese wurden in Alkohol gelöst und mit Schwefelsäure zersetzt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde das Oel mit

Wasser gewaschen, getrocknet und schliesslich der Destillation unterworfen: es resultirte eine in Wasser untersinkende, ölige farblose Flüssigkeit mit starkem Lichtbrechungsvermögen und vanilleartigem Geruch; ihre alkoholische Lösung wurde mit Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt; der Siedepunkt lag bei 219 °.

Die Reactionen, sowie der Siedepunkt wiesen auf Kreosol, den Methyläther der Homobrenzcatechins hin, und wurde diese Annahme durch die Verbrennung bestätigt.




Substanz: 0,2958.
$CO_2$ = 0,7513 = 0,2049 C
$H_2O$ = 0,1953 = 0,0217 H.

| Theorie: | Versuch: |
|---|---|
| C = 69,565 % | 69,27 % |
| H = 7,246 % | 7,33 %. |

Die Bestandtheile des Birkenholzkreosots sind nach diesen Untersuchungen:

Spuren von Phenol.
Kresol.
Guajacol.
Xylenol 1 : 3 . 4.
Kreosol 1 . 3 . 4.

Die Hauptmenge dieses Kreosots wird von Guajacol und Kreosol gebildet, dann folgt quantitativ absteigend Kresol und Xylenol, während Phenol nur vermuthet werden kann. Wir begegnen auch in

diesem Kreosot wie in dem von Buchenholz zweien Reihen homologer Phenole:

$C_6H_5OH$ —

$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases}$ $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\OH\end{cases}$

$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\OH\end{cases}$ $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OCH_3\\OH\end{cases}$

deren Mengen wohl je nach der Beschaffenheit des Holzes und der Destillationsverfahren verschieden sein werden.

Aus dem Vergleich mit den Resultaten der eine lange Reihe von Jahren fortgesetzten Untersuchungen über Buchenholzkreosot ergiebt sich die völlige Uebereinstimmung der beiden Kreosote. Ueber die quantitativen Verhältnisse lässt sich leider kein Vergleich anstellen, da zu den Untersuchungen über Buchenholzkreosot meist reines Kreosot genommen wurde und auch sonst Zahlenverhältnisse darüber fehlen.

# Litteratur über das Creolin Pearson.

Die ersten analytischen Daten über das Creolin stammen von J. Biel.[1])

Nach ihm ist das Creolin als ein Nebenproduct der Carbolsäurefabrikation anzusehen, das durch Ueberführung der für sich in Wasser unlöslichen höheren Homologen der Carbolsäure in Natriumsalze zum grössten Theil in Wasser löslich gemacht ist. Er beschreibt es als eine schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit vom sp. Gew. 1,05, deren Hauptmenge aus Kohlenwasserstoffen besteht, die hauptsächlich zwischen 210—300 ° sieden. In der von den Kohlenwasserstoffen befreiten Lösung fand Biel:

10 % bei 200 ° siedendes Parakresol.

5 % bei 216—220 ° siedendes Xylenol und Phlorol.

30 % bei 230—300 ° siedende Pyrokresole butterartiger Consistenz; ausserdem noch 5 % Leucolin bei 240 ° siedend mit wenigen höher siedenden andern Pyridinbasen, 18 % Naphtalin, 3 % Anthracen und 4—4,5 % $Na_2CO_3$.

B. Fischer[2]) fand im Creolin bis 120 ° übergehend 5 % Kohlenwasserstoffe, bei 180—200 ° 15 % zum Theil Phenole, Kohlenwasserstoffe und kleine

[1]) Chemikerzeitung. 1887. Nr. 101.

[2]) Pharmac. Zeit. 1887. 103.

Mengen Carbolsäure, bei 200—230° 25 % Phenole und Kohlenwasserstoffe, davon $^2/_3$ Naphtalin, und bei 240—300° 10 % fluorescirendes Oel, Anthracen.

G. Bodländer[1]) behandelte Creolin mit der gleichen Menge Natronlauge (D. 1, 3), verdünnte mit Wasser und zog mit Aether aus. In die ätherische Lösung noch übergegangenes Phenolkalium (!) wurde durch Schütteln mit alkalischem Wasser daraus entfernt; das vom Aether befreite Oel, über Schwefelsäure getrocknet, ergab die Menge der Kohlenwasserstoffe.

Das von den Kohlenwasserstoffen getrennte alkalische Wasser wurde mit der alcalischen Phenollösung vereint, die Phenole und organischen Säuren durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgezogen. Durch Schütteln mit Natriumcarbonat wurden die Säuren entfernt, während die Phenole in Lösung blieben und nach Abdunsten des Aethers und Trocknen über Schwefelsäure gewogen wurden. — Die von der Sodalösung aufgenommenen Säuren wurden durch Mineralsäure daraus abgeschieden, mit Aether aufgenommen und nach dem Verdampfen desselben getrocknet und gewogen. Das Resultat der Analyse war:

| | |
|---|---|
| Dichte: 1,0843. | |
| Kohlenwasserstoffe | 53,5 % |
| Phenole | 30,13 % |
| Säuren | 2,40 % |
| Wasser | 5,33 % |
| Asche | 6,04 %. |

Nach einer Analyse von O. Pieper, Hamburg[2]), besteht das Creolin aus:

---

[1]) Reichs-Medicinalanzeiger. Leipzig. 1888. Nr. 10 u. 11.
[2]) Pearson, das Creolin. p. 4. 1889.

66,0 % indifferenten Kohlenwasserstoffen,
27,4 % Phenolen, die keine Spur von Carbolsäure enthalten,
2,2 % organische Basen (Pyridin ähnlich),
4,4 % Asche, bestehend aus kohlensaurem Aklali, etwas Chlor- und Spuren von schwefelsaurem Alkali.

Pieper[1]) giebt weiter an, dass das Creolin wesentlich Kohlenwasserstoffe enthält, die unter 200 ° sieden, und nur wenig Naphtalin. Den Gesammtschwefelgehalt findet er zu 0,21 %. Schliesslich giebt Pieper an, dass die Phenole aus den höhern Homologen der Carbolsäure bestehen; diesen Schluss zieht er nur aus den höhern Siedegraden.

Gerlach[2]) fand im Creolin 2,94 % Alkali und 2,85 % Carbolsäure.

R. Frühling[3]) machte zuerst darauf aufmerksam, dass Creolin ein Gemisch von event. Carbolsäure haltigen Theerölen mit Natronharzseife sei.

G. Morpurgo, Venedig,[4]) ermittelte:

| | |
|---|---|
| Kohlenwasserstoffe | 50 % |
| Phenole | 30 % |
| Säuren | 2 % |
| Asche | 5 % |
| Wasser | 5 % |
| Andere Bestandtheile | 8 %. |

Wieder andere Resultate ergaben die Analysen von Th. Weyl:[5])

| | |
|---|---|
| Kohlenwasserstoffe | 56,9 % |
| Phenole | 22,6 % |
| Säuren | 0,4 % |
| Natrium | 2,4 %. |

[1]) Reichs-Medicinalanz. Leipzig. 1888. Nr. 10—11.
[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie. 1888. p. 72.
[3]) Ibidem. 1888. p. 107.
[4]) Chemiker u. Drogist. Dresden. 1889. Nr. 6.
[5]) Berichte der D. Ch. Ges. 1889. p. 138.

Gawalowski[1]), der bei seinen ersten Untersuchungen ein Creolin unbestimmter Herkunft benutzt haben will, und deren Resultate keine weitere Erwähnung verdienen', unterwarf später noch einmal das Creolin Pearson einer Untersuchung,[2]) deren Resultate folgende waren:

Sp. Gew. bei 15° C. 1,06745.

| | |
|---|---|
| Wasser | 4,250 % |
| Alkohol | Spuren |
| Kohlenwasserstoffe (von sp. Gew. 1,04) | 49,066 % |
| Phenole | 23,700 % |
| Sulfosäuren | 3,579 % |
| Unbestimmte Harzkörper | 0,883 % |
| Unbestimmte Fettsäure-Aether, Fettsäure-Alkohol und Glycoside | 14,636 % |
| Mineralstoffe (Asche) | 4,566 % |

Sehr beachtenswerthe und die Natur des Creolins im Allgemeinen aufklärende Resultate ergaben die Untersuchungen von R. Otto und H. Beckurts.[3])

Namentlich wird dadurch die Frage der Verseifung, wodurch Creolin befähigt wird, Emulsionen zu bilden, endgültig erledigt.

Sie erhitzten 500 g. Creolin mit 1 Liter Wasser am Rückflusskühler, trennten die ölige Schicht im Scheidetrichter und ergänzten die wässrige Schicht auf 1,5 Liter. 500 ccm. davon wurden mit conc. HCl im Ueberschuss versetzt, wodurch sich eine weiche knetbare, nach dem Erkalten harte und spröde Harzmasse abschied.

Aus der Harzmasse wurde Abietinsäure erhalten, die bei 163—165° schmolz und bei der Verbrennung folgende Zahlen gab:

---

[1]) Pharm. Post. Wien. 1888. Nr. 15.
[2]) Ibidem. 1889. Nr. 6.
[3]) Pharm. Centralh. 1889. Nr. 15.

| gefunden: | berechnet für $C_{44}H_{64}O_5$: |
|---|---|
| C = 78,15 | C = 78,57 % |
| H = 10,07 | H = 9,52 %. |

Die in Wasser unlöslichen Antheile des Creolins wurden nach mehrmaligem Waschen mit Wasser mit verdünnter Natronlauge behandelt, die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zur Abscheidung der Phenole übersättigt. Diese wurden mit Aether aufgenommen, getrocknet, vom Aether befreit und gewogen.

Das von der alkalischen Flüssigkeit getrennte Oel wurde mit HCl haltigem Wasser ausgeschüttelt und aus der Salzlösung die Pyridinbasen durch Natronlauge abgeschieden.

Das von Basen und Phenolen getrennte Oel wurde vom Aether befreit, getrocknet, gewogen und als Kohlenwasserstoffe berechnet. In Procenten ausgedrückt, ergaben sich nach diesen Untersuchungsmethoden:

| | |
|---|---|
| Kohlenwasserstoffe | 59,6 |
| Phenole | 10,4 |
| Pyridinbasen | 0,8 |
| Abietinsäure | 23,0 |
| Natron | 2,8 |
| Wasser | 3,4. |

Aus dieser langen Reihe von Untersuchungen, an denen sich eine Anzahl zum Theil ganz hervorragender Chemiker betheiligten, erkennt man die Bedeutung des Creolins. Es sind in diesen Untersuchungen die Hauptgruppen chemischer Körper, die Kohlenwasserstoffe, die Phenole und Basen gefunden; auch geht daraus unzweifelhaft hervor, dass dieses Körpergemisch mit Hülfe von Harz und Aetzalkali die Fähigkeit erlangt hat, Emulsionen zu bilden. Die Resultate der Untersuchungen sind jedoch in jedem einzelnen Falle weit auseinandergehende; besonders

ist der Gehalt an Kohlenwasserstoffen und Phenolen ein so schwankender, dass ohne Zweifel die angewandten Untersuchungsmethoden unzureichende waren. Es ist wohl zu berücksichtigen, dass der Procentgehalt an Kohlenwasserstoffen, an Phenolen und Basen bei jeder einzelnen Steinkohlendestillation je nach der Qualität der Kohlen und nach dem angewandten Destillationsverfahren ein verschiedener sein muss, aber so gewaltige Differenzen, wie sie uns hier entgegentreten, sind undenkbar und den practischen Erfahrungen widersprechend, zumal angenommen werden muss, dass zur Fabrikation einheitliches Material und einheitliches Verfahren angewandt wird.

Die den Werth des Creolins bedingende Körperklasse ist unzweifelhaft die Phenolgruppe, wenn auch andere chemische Individuen im Creolin vorhanden sein mögen, denen vielleicht antiseptische Eigenschaften zukommen können. Die Phenole müssen uns zur Richtschnur bei der Werthbestimmung des Creolins dienen; wenn aber die eine Analyse 10 %, die andere 23 %, eine dritte 30 % Phenole angiebt, so ist uns jede Handhabe zur sachgemässen Beurtheilung genommen. Wir müssen Creolin als eine x-procentige Lösung von Phenolen in Kohlenwasserstoffen auffassen, deren Wirkung vielleicht durch letztere noch unterstützt wird; aus dem Procentgehalt lässt sich dann durch Vergleich mit den bisherigen Erfahrungen der wahre Werth des Creolins bestimmen.

In dem nachfolgenden Theil der Arbeit sollen deshalb die Phenole des Creolins, das Creolin-Kreosot, einer eingehenden Untersuchung unterworfen werden; es soll das Lösungsmittel der Phenole, die Kohlenwasserstoffe, in den Hauptmengen analysirt werden, und schliesslich werden

quantitative Daten dem Vergleich mit den bereits vorliegenden Untersuchungen und zu deren Kritik dienen.

## Creolin Pearson.

Creolin ist eine dunkelbraune, dickflüssige, nach Theer riechende, alkalisch reagirende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,062 bei 20°. Ein Tropfen davon mit Wasser geschüttelt, giebt eine Emulsion von grauweisser Farbe, welche bei stärkerem Creolingehalt in rehbraun übergeht. In Aether und Alkohol ist es unter Abscheidung eines ganz geringen braun gefärbten Absatzes löslich. Bei längerem Erhitzen von einem Theil Creolin mit drei Theilen Wasser am Rückflusskühler geht die Eigenschaft der Emulsionsbildung verloren, indem sich eine ölige, obere auf einer wässrigen Schicht bildet; mit Soda gemischt, giebt es vor dem Löthrohr eine weissliche Schmelze, welche auf Silber keinen Schwefelfleck erzeugt, während Artmann's Creolin eine braune Schmelze giebt und einen starken Schwefelfleck hervorruft.

Bei der Destillation des Creolin Pearson beobachtet man schon unter 100° stürmisches Schäumen; die Destillation ist deshalb in einem Kolben auszuführen, der höchstens zu $^1/_3$ gefüllt sein darf. Bei 96—100° gehen mit den Wasserdämpfen Oeltropfen über; bei 106° bläht sich die Flüssigkeit zu einer blättrigblasigen Masse auf, die bei 170° wieder in ruhiges Sieden kommt; bei 198° gehen hellgelbe Oeltropfen über. Bei 220° geht die Destillation langsamer vor sich; das Uebergehende verbreitet einen unangenehmen Geruch; bei steigender Temperatur beginnt die Flüssigkeit nochmals zu schäumen, während bei 270° wieder ruhiges Sieden eintritt.

Ueber 290—370° geht ein strohgelbes Oel über, das schon in der Vorlage krystallinisch erstarrt. Im Destillationskolben bleibt ein beträchtlicher Rückstand von dunkelbrauner Farbe, der beim Erkalten rasch fest wird.

**Trennung der verschiedenen Körpergruppen.**

Das Creolin wird in Aether gelöst und mit Wasser ausgeschüttelt; es bilden sich 2 Schichten, von denen die untere wässrige im Scheidetrichter getrennt wird; die ätherische Lösung wird nochmals mit Wasser behandelt und die wässrige Schicht zu der vorigen gegeben. Vom Aether möglichst befreit, wird das Gemenge der Kohlenwasserstoffe, Basen und Phenole zur Abscheidung der letzteren mit Kalilauge mehrmals ausgeschüttelt; die Phenylate werden mit verdünnter Salzsäure zerlegt und mit Aether der Salzlösung entzogen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung der Phenole werden sie durch Erhitzen im Wasserbad vom Aether befreit und dann der Destillation unterworfen.

Bei 195° beginnen dieselben zu sieden, bis 215° ist die Hauptmenge übergegangen, während bis über 330° nur geringe Mengen übergehen, die von dunkelbrauner Farbe und zähflüssiger Consistenz sind.

Zur Trennung der Basen von den Kohlenwasserstoffen wird das Gemenge mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, diese vom öligen Theil getrennt und letzterer nochmals mit Salzsäure behandelt. Die beiden salzsauren Auszüge werden vereinigt und mit überschüssiger Natronlauge versetzt; es scheidet sich ein öliger Körper von dem durchdringenden, unangenehmen Geruch der Pyridin- und Chinolinbasen ab. Der ölige Theil wird durch Aether der Salzlösung entzogen, mit Chlorcalcium entwässert und der Destillation

unterworfen. Das Basengemisch beginnt bei 175° zu sieden und ist bis 300° der grösste Theil desselben übergegangen.

Die von den Phenolen und Basen befreiten Kohlenwasserstoffe werden mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation beginnen sie bei 160° zu sieden, über 370° geht immer noch ein gelbbrauner Körper über, so dass die Destillation ohne Thermometer fortgesetzt werden muss.

### Trennung der Phenole.

Durch häufig wiederholte fractionirte Destillation gelingt es, Fractionen von 182° an aufwärts zu erhalten und wurden verhältnissmässig grössere Mengen in folgenden Intervallen gewonnen: 187—190°, 191—197°, 197—199°, 200—203° und 206—212°.

Mit Eisenchlorid in wässriger Lösung gaben folgende Reactionen die Fractionen:

182—185° } violett.
187—190° }

190—193° blau, wird blaugrau, dann grau und verschwindet schliesslich.

193—197° blau, wie vorstehend.

197—199° „ „ „

199—204° schwach blau, verschwindet.

204—215° „ „ „

Die am niedrigsten siedende Fraction gab folgende Reactionen:

1. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn wurde kaum merklich gebläut.
2. Wird der wässrigen Lösung $^1/_4$ ihres Volumens Ammoniak und einige Tropfen Chlorkalklösung zugesetzt, dann erwärmt, so wird die Flüssigkeit blaugrün; nach kurzer Zeit geht die Färbung in hellgrün über.

3. Beim Erwärmen der wässrigen Lösung mit einigen Tropfen Millon's Reagens tritt Rothfärbung ein.

Da jedoch diese Reactionen auch bei den höhern Fractionen in derselben Weise eintreten, so ist es in der That unmöglich, zu beweisen, ob Spuren Carbolsäure — um solche kann es sich hier nur handeln — in diesem Creolin vorhanden sind oder nicht.

Der niedrige Siedepunkt 182° berechtigt wohl zur Annahme der Existenz von Carbolsäure, da der Siedepunkt des Phenols in allen Lehrbüchern noch zu 183° angenommen ist, während die synthetisch dargestellte, ganz reine und geruchlose Carbolsäure schon bei 178° siedet.

Der Siedepunkt 183° ist also für die aus Theer gewonnene Carbolsäure angenommen, die sonach stets mit etwas Kresol verunreinigt ist; dafür spricht auch ihre leichte Zerfliesslichkeit. (Phenol vom Siedepunkt 178° ist nicht zerfliesslich und vollkommen trocken.) Der Siedepunkt des o-Kresols liegt bei 188°. Enthält das Kresol aber nur ganz geringe Mengen Feuchtigkeit, die, wenn nicht im Vacuum destillirt wird, kaum zu vermeiden sind, so sinkt der Siedepunkt leicht um einige Grade; es braucht dann nur noch eine Spur Phenol zugegen zu sein, so wird der Siedepunkt 182° erreicht.

Da nun durch die oben ausgeführten Reactionen keine Carbolsäure nachgewiesen werden konnte, versuchte ich von der Fraction 182—185° durch Behandeln mit überschüssigem Brom im Sonnenlicht das Tribromderivat darzustellen. Es entstand eine braunrothe feste Masse, aus welcher durch Umkrystallisiren aus Alkohol Nadeln gewonnen wurden; diese wurden in viel heissem Alkohol gelöst und der Lösung soviel Wasser zugesetzt, dass der Niederschlag eben noch verschwand. Beim Erkalten

schieden sich weisse, lange, seidenglänzende Nadeln ab, deren Schmelzpunkt aber nicht der des erwarteten Tribromphenols, sondern des Tribromkresols 81,5° war.

Die Brombestimmung wurde nach dem Verfahren von Carius durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure und etwas Silbernitrat ausgeführt.

0,3145 Substanz gaben 0,5129 AgBr = 0,2182 Br.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Br = 69,565 % | 69,379 %. |

**Einwirkung von schmelzendem Kali auf die Fraction 187—190°.**

10 g. dieser Fraction wurden mit der vierfachen Menge Aetzkali und etwas Wasser einige Stunden bei mässiger Temperatur geschmolzen; die Schmelze wurde in wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure zerlegt. Es schied sich eine Säure in weissen Flocken ab, die mit Aether aufgenommen und von der Salzlösung getrennt wurde. Vom Aether befreit und in heissem Wasser gelöst, schieden sich beim Erkalten lange, weisse Nadeln ab, die mit Eisenchlorid violette Färbung gaben. Durch Sublimation gereinigt, schmolz die Säure scharf bei 155°, characterisirte sich also als Salicylsäure, entstanden aus o-Kresol.

**Einwirkung von Brom auf die Fraction 193—198°.**

Einige Cubiccentimeter dieser Fraction wurden mit überschüssigem Brom im Sonnenlicht versetzt. Unter äusserst heftiger Entwicklung von Bromwasserstoff ging die Reaction vor sich; das braunrothe Reactionsproduct wurde in viel Wasser gegossen, wodurch sich in klumpigen Massen ein weisser Körper abschied. Dieser wurde mit warmem

Wasser wiederholt gewaschen, dann in heissem Alkohol gelöst und bis zur gerade noch verschwindenden Trübung Wasser zugesetzt; beim Erkalten schied sich ein in feinen weissen Nadeln krystallisirender Körper ab, der den Schmelzpunkt 81° zeigte. Eine Brombestimmung characterisirte den Körper als Tribrom-m-kresol.

0,2860 Substanz geben 0,4655 AgBr = 0,1981 Br.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 69,565 % | 69,27 %. |

### Einwirkung von schmelzendem Kali auf die Fraction 197—199°.

Durch die Kalischmelze erhielt ich in der Hauptmenge Salicylsäure, sowie kleine Mengen einer aus Wasser in Warzen krystallisirenden Säure; letztere ist sublimirbar, giebt mit Eisenchlorid keine Reaction, schmilzt jedoch unter 200°; es ist wahrscheinlich m-oxybenzoësäure, die durch irgend welche Beimischung verunreinigt ist; auch die Trennung durch die Bariumsalze führte nicht zu reinen Säuren.

### Einwirkung von Benzoylchlorid.

Um mich zu überzeugen, ob überhaupt Parakresol unter den Phenolen vorhanden ist, versuchte ich durch Einwirkung von Benzoylchlorid die wohl characterisirte Benzoylverbindung darzustellen.

Ich erhitzte 21 g. der Fraction 197—199° mit 28 g. Benzoylchlorid am Rückflusskühler so lange, als noch Dämpfe von Salzsäure entwichen. Das Reactionsproduct gab bei der Destillation eine geringe Menge einer bei 280° übergehenden und sofort krystallinisch erstarrenden Masse, während der bei weitem grössere Theil über 360° destillirte. Die fest

werdende Substanz wurde aus Aether umkrystallisirt und schoss in glänzendweissen breiten Nadeln an; sie schmolz scharf bei 108 °, während der Schmelzpunkt der Benzoylverbindung des p-Kresols[1]) bei 70—70,5 ° liegt. Leider genügte die Menge dieser schönen Krystalle nicht zur weiteren Untersuchung; wahrscheinlich war es eine Xylenolbenzoylverbindung.

Die über 360 ° übergehende Flüssigkeit war in der Kältemischung bei — 20 ° nicht zum Erstarren zu bringen; sie bildet eine in Wasser unlösliche, schwerfliessende gelbliche Masse, die mit Kalilauge sofort in Benzoësäure und einen bei 201—220 ° siedenden Körper zerfällt.

Die Abwesenheit von p-Kresol ist somit erwiesen.

### Einwirkung von schmelzendem Kali auf die von 200—202 ° siedenden Phenole.

Es wurden 10 g. der Fraction mit 40 g. KOH genau wie bei den oben beschriebenen Schmelzen behandelt. Die gefällten Säuren wurden mit Ammoniumcarbonat aus der ätherischen Lösung aufgenommen, die Lösung zu einem kleinen Volumen eingedampft und mit Salzsäure zersetzt. Die abgeschiedenen Säuren wurden einige Stunden mit Chloroform digerirt; aus der Chloroformlösung wurde eine aus heissem Wasser in langen weissen Nadeln krystallisirende Säure vom Schmelzpunkt 149 ° erhalten, die mit Eisenchlorid violette Färbung gab: Oxytoluylsäure.

Der bei der Behandlung mit Chloroform zurückgebliebene Theil von brauner Farbe war in Wasser sehr schwer löslich; zur Reinigung wurde das

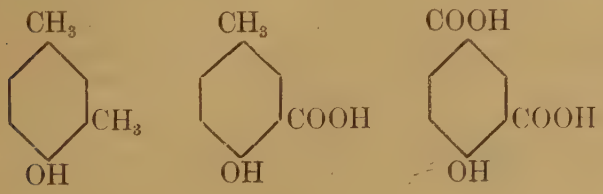
[1]) Berichte. 4. p. 378.

Bariumsalz dargestellt, die filtrirte Lösung durch Abdampfen auf ein kleines Volumen reducirt und mit Salzsäure zersetzt; es fiel eine flockig krystallinische Säure, die mit Eisenchlorid eine kirschrothe Färbung gab und bei 284° schmolz: Oxyisophtalsäure aus 1.3.4 Xylenol entstanden.

### Einwirkung von Aetzkali auf die Fraction 209—212°.

Zur Schmelze wurden 6 g. der Fraction und 25 g. KOH benutzt, und die Operation wie bisher angegeben ausgeführt. Die in Chloroform lösliche Säure wurde aus Wasser umkrystallisirt und dann sublimirt. Sie gab mit Eisenchlorid violette Färbung, zeigte jedoch keinen constanten Schmelzpunkt (bei ca. 130°) und war wohl unreine Oxytoluylsäure. Aus dem in Chloroform unlöslichen Theil resultirte eine in Wasser fast unlösliche, sublimirbare Säure, die mit Eisenchlorid eine kirschrothe Färbung gab und bei 283° schmolz.

Die aus den beiden letzten Fractionen erhaltenen Säuren sind sonach identisch mit der von O. Jacobsen[1]) aus dem 1.3.4 Metaxylenol erhaltenen Oxyisophtalsäure:




[1]) Berichte der D. Chem. Ges. 11. p. 374.

**Einwirkung von Brom auf die Fraction 209—212°.**

Ueberschüssiges Brom wirkte schon in der Kälte energisch auf die Phenole ein; die Masse wurde jedoch zu leicht fest und musste deshalb gegen Ende der Reaction etwas erwärmt werden. Das Reactionsproduct wurde mehrmals aus kochendem Alkohol umkrystallisirt; es resultirten bei 174° schmelzende, goldgelbe Nadeln, während aus der Mutterlauge eine bei 169° schmelzende in langen weissen Nadeln krystallisirende Bromverbindung erhalten wurde. Die bei 174° schmelzende Verbindung gab bei der Brombestimmung folgendes Resultat:

Substanz 0,2916.

AgBr 0,4556 = 0,1939 Br.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| 66,852 % | 66,495 %. |

Die gefundenen Zahlen stimmen sowohl für Tribromäthylphenol als auch für Tribromdimethylphenol. Die Aethylphenoltribromderivate zeigen jedoch sämmtlich einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt (unter 108°), so dass der gefundene Körper nur Tribromdimethylphenol oder Tribrom-m-xylenol sein kann.

Die aus der Mutterlauge in geringer Menge erhaltene Verbindung characterisirt sich ebenfalls als eine Tribromxylenolverbindung und zwar dem Schmelzpunkt nach als Tribromorthoxylenol.

## Die Kohlenwasserstoffe des Creolins.

Die Kohlenwasserstoffe wurden auf die bereits angegebene Methode erhalten. Unter 160° gehen nur wenige Tropfen einer wasserhellen, angenehm riechenden Flüssigkeit über, die wahrscheinlich von Benzol

und dessen Homologen herrühren. Von 160—190° gehen geringe Mengen schwach gelb gefärbten Oels über; die Hauptmenge siedet von 190—250° (65 %), während der Rest bis weit über 370° übergeht.

Die bis 190° siedende Flüssigkeit ist jedoch nicht hinreichend, um nach der sehr exacten, aber für kleine Mengen zu complicirten Methode von O. Jacobsen durch Ueberführung in die Sulfamide getrennt werden zu können.

Die von 190—250° übergehenden Antheile wurden von 10 zu 10° der fractionirten Destillation unterworfen; sämmtliche Fractionen schieden beim Erkalten krystallinische Körper aus, die abgepresst mit Wasserdämpfen unter Zusatz von etwas Kalilauge zur Bindung etwa noch vorhandener Spuren von Phenolen der Destillation unterworfen wurden. Schon im Kühler schieden sich feste weisse Krystallmassen ab, die beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in grossen, farblosen Blättern anschossen. Der Schmelzpunkt lag, auch nach vorgenommener Sublimation, genau bei 79°, dem Schmelzpunkt des Naphtalins. Der Geruch des durch Krystallisation, wie durch Sublimation erhaltenen Körpers war ein von dem Naphtalin des Handels verschiedener: er war rein, gewürzhaft, angenehm und monatelang anhaltend.

Picrat. Moleculare Mengen des als Naphtalin betrachteten Körpers und von Picrinsäure wurden, in heissem Alkohol gelöst, zusammen gegeben. Beim Erkalten schieden sich schön gelbe, lange Nadeln aus, die nach dem Absaugen und Trocknen bei 149° schmolzen, also genau beim Schmelzpunkt des picrinsauren Naphtalins:

$$C_{10}H_8C_6H_2(OH)(NO_2)_3.$$

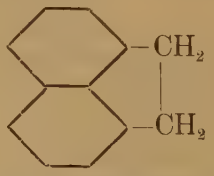
Die gesammte Menge der von 190—250° sich fest ausscheidenden Körper ergab dieselben Resultate.

Die von der krystallinischen Masse abgesogene Flüssigkeit dieser Fractionen schied in der Kältemischung wieder einen festen Körper aus, der sich stets als Naphtalin erwies.

Von der abermals von der Krystallmasse getrennten Flüssigkeit wurde eine Fraction 239—243° durch Destillation abgeschieden, welche nach mehrtägigem Stehen in einer Kältemischung eine rein weisse Masse absetzte, die zwar nicht das erwartete β-Methylnaphtalin war, sich aber wieder als ganz reines Naphtalin erwies.

Die von dieser Fraction abgepresste Flüssigkeit gab mit einer kalt gesättigten Picrinsäurelösung in Alkohol orangegelbe Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt des α-Methylnaphtalinpicrats 117° zeigten.

Von der Fraction 260—285° wurde durch Destillation eine engere von 265—275° abgeschieden, welche mit kalt gesättigter alkoholischer Picrinsäurelösung versetzt wurde. Es schieden sich gelbrothe Nadeln ab, die aber trotz mehrmaligen Umkrystallisirens keinen constanten Schmelzpunkt zeigten. Die Verbindung wurde daher unter gelindem Erwärmen mit wässrigem Ammoniak zerlegt. Beim Erkalten wurde ein fester Körper erhalten, der nach öfterem Abwaschen mit Wasser und mehrmaligem Umkrystallisiren aus viel heissem Alkohol sich in farblosen, zolllangen Nadeln vom Schmelzpunkt 95° abschied: Acenaphten.



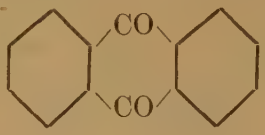

Aus dem reinen Acenaphten wurde nun auch die bei 161° schmelzende Picrinsäureverbindung erhalten.

Aus der bei 280—295° übergehenden Fraction wurde ebenfalls Acenaphten isolirt.

Der über 300° übergehende Antheil der Kohlenwasserstoffe von dunkler Farbe und sehr unangenehmem Geruch schied in der Kältemischung einen dunkelbraunen festen Körper ab, der, von der Flüssigkeit abgepresst und in viel Benzol gelöst, mehrere Wochen dem Sonnenlichte ausgesetzt wurde. Aus dieser Lösung wurde durch fortgesetzte Behandlung mit Benzol schliesslich ein grauweisser Körper vom Schmelzpunkt 207° erhalten, also ein Körper, dessen Schmelzpunkt dem des Anthracens (213°) ziemlich nahe kommt, während der des möglicherweise vorhandenen Phenanthrens bei 99° liegt. Durch häufig wiederholte Krystallisation aus Benzol war sonach ein ganz reiner Körper nicht zu gewinnen und wurde daher die Picrinsäureverbindung in Benzollösung dargestellt. Die erhaltenen tief dunkelrothen Nadeln begannen bei 138° zu schmelzen; bis 143° war ein völliges Schmelzen nicht zu erreichen, auch durch Umkrystallisiren aus Benzol (Alkohol zersetzt sehr leicht die Verbindung) war ein constanter Schmelzpunkt nicht zu gewinnen. Die Krystallmasse wurde schliesslich mit wässrigem Ammoniak durch gelindes Erwärmen zerlegt; es schied sich eine graue Masse ab (Rohanthracen), von der ein Theil nach öfterem Waschen mit Alkohol und Trocknen der Sublimation unterworfen wurde. Es resultirten schwach gelbgefärbte kleine Blättchen, die nach abermaliger vorsichtiger Sublimation von rein weisser Farbe und dem Schmelzpunkt 213° erhalten wurden. Es war vollkommen reines Anthracen.

Der andere Theil des Rohanthracens wurde mit Eisessig und Chromsäure oxydirt. Es schieden sich nach dem Verdünnen des Reactionsproducts mit Wasser und 12stündigem Stehen äusserst zarte

Nadeln ab, die nach dem Abfiltriren und Trocknen aus dem Sandbade sublimirt wurden: es resultirte ein vollkommen reines Anthrachinon vom Schmelzpunkt 277°.




## Basen.

Die mit Salzsäure aus dem Creolin abgeschiedenen basischen Körper beginnen bei 175° zu sieden; unter dieser Temperatur gehen nur einige Tropfen über. Bis 225° ist ein Drittel der Basen übergegangen, ein weiteres Drittel bis 245° und der Rest bis etwa 300°. Der geringe Rückstand giebt mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen die Reaction auf Acridin: grüne Fluorescenz der verdünnten Lösung.

Die niedriger siedenden Basen, wie Pyridin und dessen Homologe, Picoline und Lutidine, sind also nicht im Creolin enthalten. Dem Siedepunkt nach zu urtheilen dürfte die Chinolingruppe die Hauptmenge dieses Basengemisches bilden.

Der geringe procentische Gehalt des Creolins an basischen Körpern (etwa $2^1/_2$ %) gestattete nicht deren weitere Trennung.

## Die Harzseife.

Wie bei der Trennung der verschiedenen Körpergruppen angegeben, wurde das Creolin mit Aether gelöst und mit Wasser ausgeschüttelt. Der ätherische Theil enthielt die Phenole, Kohlenwasserstoffe und Basen, der wässrige Antheil wurde noch mehrmals

mit Aether ausgeschüttelt, um die eben genannten Körper möglichst vollkommen zu entfernen. Schliesslich wurde der wässrigen Lösung Salzsäure im Ueberschuss zugesetzt: es schied sich eine dem styrax liquidus in Consistenz und Farbe äusserst ähnliche Masse, jedoch von fast gar keinem Geruch, ab, die durch öfteres Waschen mit Wasser von der Salzsäure befreit wurde. Der Körper ist in Aether, Weingeist und Eisessig ziemlich leicht löslich und bleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels und Trocknen als durchsichtige, harzige, in dünnen Schichten gelbbraune, dem Colophonium äusserst ähnliche, in dicken Schichten dunkelbraune spröde Masse zurück.

Um zu prüfen, ob etwa Fettsäuren mit zugegen sein könnten, wurde die getrocknete Masse der Destillation mit Wasserdämpfen ausgesetzt: es wurde keine Spur einer Fettsäure erhalten, das Destillat war klar und gab keine Reaction.

Die Bestimmung des Harzes wurde nach der von Hirschsohn[1]) angegebenen Methode ausgeführt. Nach diesem Untersuchungsgange traten folgende Reactionen ein:

Das Harz war löslich in Chloroform und Aether.

Die aetherische Lösung blieb nach Zusatz von Alkohol klar.

Alkohol löste vollkommen.

Eisenchlorid färbte die alkoholische Lösung grünlich.

Bleiacetat gab mit der alkoholischen Lösung einen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht löste.

Natriumcarbonat löste zum Theil bei gewöhnlicher Temperatur.

[1]) Zeitschrift für anal. Chem. 17 p. 256.

Chloralreagens[1]) färbte den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges allmählich rothviolett mit blauen Streifen.

Nach diesen Reactionen wurde das Harz als von Coniferen abstammend erkannt.

Wird das Harz mit heissem Alkohol gelöst und in die Lösung trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet, so fällt eine krystallinische braune Masse, welche aus einer Lösung in verdünntem Alkohol, der etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt ist, allmählich auskrystallisirt.

Wird die krystallinische Masse mit überflüssigem Ammoniak gekocht, so entsteht eine klare Lösung, die beim Erkalten zur festen Gallerte wird — eine Eigenschaft, welche dem Ammoniumsalz der Abietinsäure zukommt.

## Quantitative Untersuchungen.

Dieselben haben nur einen allgemeinen Werth, da die Menge der Kohlenwasserstoffe, der Phenole oder Basen in jeder mit den Steinkohlen vorgenommenen Destillation je nach deren Beschaffenheit und hauptsächlich je nach der Höhe der zur Destillation angewandten Temperaturen und deren beschleunigte oder verzögerte Anwendung stets kleinere Differenzen zeigen wird.

### Bestimmung der Phenole.

Das Creolin wurde in Aether gelöst und mit Wasser mehrmals ausgeschüttelt; dem ätherischen, vom wässrigen getrennten Theil wurde auf dem Wasserbade der Aether möglichst entzogen. Aus dem Rückstand wurden durch mehrmaliges Behandeln mit Kalilauge die Phenole aufgenommen und

[1]) Zeitschrift für anal. Chem. 17 p. 257.

diese durch Zersetzen der Phenylate mit Salzsäure befreit. Nach längerem Stehen im Scheidetrichter schieden sie sich vollkommen von der Salzlösung; sie wurden mit Aether aufgenommen, mit Wasser gewaschen und mit trockenem Natriumsulfat getrocknet. ($CaCl_2$ ist in Phenolen etwas löslich.) Nach dem Abdampfen des Aethers wurde der Rückstand als Phenole gewogen.

I. 302 g. Creolin gaben 39 g. Phenole = 12,71 %.
II. 297 g. Creolin gaben 37,5 g. Phenole = 12,62 %.
Durchschnittsgehalt = 12,67 %.

**Bestimmung der Kohlenwasserstoffe.**

Dem von den Phenolen befreiten Theil wurden mit verdünnter Salzsäure die Basen entzogen; dann wurde er mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet.

I. 302 g. Creolin gaben 135,2 g. Kohlenwasserstoffe = 44,83 %.
II. 297 g. Creolin gaben 133,8 g. Kohlenwasserstoffe = 45,05 %.
Durchschnittsgehalt = 44,94 %.

**Bestimmung der Basen.**

Hierzu wurde nicht der von den Phenolen und Kohlenwasserstoffen befreite und aus diesen mit HCl aufgenommene Theil verwendet, da wegen der theilweisen Löslichkeit der Basen in Wasser beim Schütteln mit demselben bereits ein Theil entzogen war.

Es wurde das Creolin deshalb auf Basen untersucht, indem es mit Salzsäure haltigem Wasser direct mehrmals ausgeschüttelt wurde. Die wässrige Lösung wurde filtrirt und mit starker Natronlauge zersetzt. Die frei gewordenen Basen, mit Aether der Salzlösung entzogen, wurden mit Chlorcalcium getrocknet, vom Aether befreit und der Rückstand als Basengemisch gewogen.

I. 169 g. Creolin gaben 4.8 g. Basen = 2,84 %.
II. 152 g. Creolin gaben 4,1 g. Basen = 2,69 %.
Durchschnittsgehalt = 2,76 %.

**Bestimmung des Natriums.**

Es wurde reines Creolin in einem geräumigen Platintiegel langsam mit grosser Vorsicht verascht und der Rückstand geglüht. Mit Wasser aufgenommen, gab die Lösung des Glührückstandes mit Kaliumpyroantimoniat sofort einen reichlichen krystallinischen Niederschlag, während mit essigsaurem Natrium und Weinsäure selbst nach mehrtägigem Stehen kein Niederschlag entstand. Ausserdem gab der Glührückstand die bekannte Gelbfärbung der Natriumflamme.

I. Es wurden dann 2,3276 g. Creolin in dieser Weise geglüht, mit verdünnter Schwefelsäure abgeraucht und unter Zusatz von festem Ammoniumcarbonat der Glührückstand in das neutrale Salz umgewandelt. Das Natrium wurde dann als $Na_2SO_4$ bestimmt. Es resultirte:

0,1030 $Na_2SO_4$ = 0,0333 Na = 1,43 %.

II. Es wurden 1,5267 g. Creolin in $Na_2SO_4$ wie oben übergeführt:

$Na_2SO_4$ = 0,0685 = 0,0222 Na = 1,45 %.

**Bestimmung des Schwefels.**

Ein geringer Gehalt an Schwefel ist bei jedem Steinkohlendestillationsproduct zu erwarten und zwar rührt er beim Creolin höchst wahrscheinlich von den höhern Homologen des Thiophens her.

Der Schwefel wurde nach der Carius'schen Methode durch Oxydation mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr in Schwefelsäure übergeführt und als Ba $SO_4$ bestimmt.

Creolin : 2,0881 g.
$BaSO_4$ : 0,0380 g.
S : 0,0052 = 0,248 %.

**Bestimmung von Chlor.**

Der geringe Chlorgehalt rührt jedenfalls nicht von dem zur Verseifung zugesetzten Natron her. Wenn man berücksichtigt, dass in dem sogenannten Gaswasser oder Ammoniakwasser der Gasfabriken ganz beträchtliche Mengen Chlorammonium nachgewiesen sind (bei Zwickauer Kohlen[1]) = 3%), so kann es nicht verwundern, wenn in den höher siedenden Destillationsproducten Chlor gefunden wird. Es ist ja möglich, dass die Bestandtheile des Ammoniakwassers nur in physikalischer Absorption in den höher siedenden Producten vorhanden sind, es ist aber nicht ausgeschlossen, dass allerdings ganz geringe Mengen „Chlorsubstitutionsproducte" der aromatischen Körper oder der HCl-Salze der Pyridin- und Chinolinbasen in den Theerproducten vorkommen.

Es wurde erst eine qualitative Prüfung auf Chlor ausgeführt, indem Creolin mit Calciumoxyd geglüht und das Product in Salpetersäure gelöst wurde. Auf Zusatz von $AgNO_3$ entstand eine schwache Trübung; nach längerem Erhitzen und Stehenlassen wurde der weisse Absatz gesammelt und gewaschen. Er erwies sich als vollkommen reines Chlorsilber.

Zur quantitativen Bestimmung wurden 2,1932 g. Creolin mit Calciumoxyd geglüht und wie oben behandelt; das gut gewaschene und getrocknete Chlorsilber wurde im Porcellantiegel schwach geglüht. Es wurde 0,0130 g. AgCl erhalten = 0,0032 = 0,14 % Chlor.

[1]) Lunge. Industrie der Steinkohlentheerdestillation. p. 286.

**Bestimmung des Coniferenharzes.**

Der wässrige Theil des mit Aether ausgezogenen Creolins wurde mit Salzsäure versetzt, die gefällte Masse mehrmals mit alkoholhaltigem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet: 302 g. Creolin gaben 98 g. Harzmasse = 32,45 %.

In der nachstehenden Tabelle sind die Resultate der hauptsächlichsten Analysen zusammengestellt:

| | Bodländer | Morpurgo | Weyl | Otto und Beckurts | Pfrenger |
|---|---|---|---|---|---|
| Phenole % | 30,13 | 30,00 | 22,6 | 10,4 | 12,67 |
| Kohlenwasserstoffe % | 53,5 | 50,0 | 56,9 | 59,6 | 44,94 |
| Basen % | | | | 0,8 | 2,76 |
| Natrium % | | | 2,4 | 1,61 (2,8 NaOH) | 1,45 |
| Harz % | | | | 23,0 | 32,45 |

Zur Erklärung der auffallend grossen Differenzen müssen wir auf die Eigenschaften der Harzseife zurückkommen.

Die Harzseife, aus Alkali und Harz in weingeistiger oder wässriger Lösung entstanden, hat als Hauptbestandtheil die Abietinsäure von der Formel $C_{44} H_{64} O_5$; diese ist eine 2 basische Säure und würden 1,45 g. Na 21,84 g. Abietinsäure zur Sättigung verlangen. Die Harzseife hat aber die Eigenschaft[1]), noch beträchtliche Mengen Harz aufzunehmen, und ist dieser Umstand vom Fabrikanten ohne Zweifel dazu benutzt worden, eine grössere Menge Harz der Seife zuzusetzen, als zur Herstellung der wirklich neutralen Seife erforderlich ist. Daraus ist leicht erklärlich, wie einige Analytiker 30 % Phenole finden konnten; sie behandelten direct das Creolin mit Natronlauge und bekamen so die über-

[1]) Flückiger, Pharmacog. des Pflanzenr., 2. Aufl. 1883 p. 92.

schüssige Abietinsäure, die neben den Phenolen von der Lauge aufgenommen wurde, mit zur Berechnung der Phenolmenge.

Otto und Beckurts haben das Creolin mit Wasser verdünnt und dann längere Zeit erhitzt. Dadurch wurde die überschüssige Abietinsäure der Harzseife von den Kohlenwasserstoffen in Lösung gebracht und bei deren Bestimmung mitberechnet, während in der wässrigen Lösung die neutrale Seife zu finden war; es entsprechen in der That die von Otto und Beckurts für Na und Abietinsäure gefundenen Zahlen fast genau der neutralen Seife.

Ferner musste von Otto und Beckurts die Menge der basischen Körper zu gering gefunden werden, da die partielle Löslichkeit der Basen in Wasser unberücksichtigt blieb. Beim Erhitzen des Creolins mit der doppelten Menge Wasser musste ein grosser Theil der Basen in die wässrige Lösung gehen und die Menge der aus den Kohlenwasserstoffen mit HCl ausgezogenen Basen zu gering gefunden werden.

Der Gawalowski'schen Analyse, die unter Anderem auch 0,883 % unbestimmte Harzkörper und 14,636 % unbestimmte Fettsäure-Aether, Fettsäure-Alkohol und Glycoside ermittelte, lagen jedenfalls völlig unbrauchbare Untersuchungsmethoden zu Grunde.

Das Gesammtergebniss meiner Creolin-Untersuchung ist demnach Folgendes:

| | % |
|---|---|
| Phenole | 12,67 |
| Kohlenwasserstoffe | 44,94 |
| Basen | 2,76 |
| Natrium | 1,45 |
| Harz | 32,45 |
| Schwefel | 0,248 |
| Chlor | 0,14 |
| Wasser (als Differenz) | 5,342 |
| | 100,000 |

Die Phenole bestehen aus Spuren von Phenol (?), aus o-Kresol und m-Kresol in der Hauptmenge, ferner aus m-Xylenol 1. 3. 4., sowie etwas o-Xylenol.

Die Kohlenwasserstoffe werden zum kleinen Theil aus den höheren Homologen des Benzols, die von 160—190° sieden, gebildet, in der Hauptmenge aber von Naphtalin, α-Methylnaphtalin, Acenaphten und Anthracen.

Die Basen gehören zum grössten Theil der Chinolingruppe an.

Vorstehende Untersuchungen wurden im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock ausgeführt.

Noch vor Beendigung dieser Arbeit starb mein hochverehrter Lehrer, Herr Prof. Dr. O. Jacobsen, auf dessen Veranlassung diese Untersuchungen unternommen wurden. Gern erinnere ich mich der bereitwilligen Unterstützung, deren ich mich stets von dem Verstorbenen zu erfreuen hatte.

Herrn Privatdocent Dr. Töhl spreche ich mit Freuden für das mir bei meinen Arbeiten bewiesene freundliche Entgegenkommen herzlichen Dank aus.